





See English equivalent
US 3,885,984

Methyl alkyl silicone thermoconducting compositions

Patent number: JP50105573
Publication date: 1975-08-20
Inventor: John H. Wright
Applicant:
Classification:
- international: C09K3/00; H01B3/46; H01B7/34
- european: C08K3/22; C08K3/36; C09K5/08
Application number: JP19740144124 19741217
Priority number(s): US19730425815 19731218

Also published as:

 US3885984 (A1)
 GB1480931 (A)
 FR2254622 (A1)
 DE2458507 (A1)

1975-08-20

Report a data error here

Abstract not available for JP50105573

Abstract of corresponding document: **US3885984**

High performance heat transfer compositions comprising (i) a methyl alkyl polysiloxane and (ii) a thickener selected from oxides of beryllium, aluminum, silicon and zinc. The alkyl group carbon content ranges from C4 to C16 and the thermoconductance values are substantially higher than those obtained with prior art silicone compositions. The thermoconductors are also unique in that they do not resist painting and soldering.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-105573

④公開日 昭50.(1975) 8.20

②特願昭 49-144124

②出願日 昭49.(1974) 12.17

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6917 4A
6917 4A
7113 57

⑤日本分類

139B9
139B4
62 DO

⑤ Int. Cl?

C09K 3/00
H01B 3/46
H01B 7/34



優先権主張出願

出願国 アメリカ合衆国

出願日 1973年12月18日

出願番号第 425,815 号

(2,000円)

特 許 願 (特許法第38条ただし書) (B)
(後記号なし)

昭和 年 月 日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿 49.12.17

1. 発明の名称

熱伝導性シリコン組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住 所 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、エルノラ、
エルドラド・ドライブ 24番
ジョン・ハロルド・ライト

4. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、
スケネクタディ、リバーロード、1番
名称 セネラル・エレクトリック・カンパニー
代表者 アントン・ジー・ウイリイ
国 籍 アメリカ合衆国

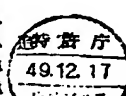
5. 代理人

住 所 107 東京都港区赤坂1丁目11番41号
第1興和ビル 電話(582) 0371

氏 名 (7630) 生 沼 徳

6. 添附書類の目録

- | | |
|------------------|-----|
| (1) 明細書 | 1通 |
| (2) 優先権証明書及びその訳文 | 各1通 |
| (3) 委任状及びその訳文 | 各1通 |
| (4) 願書副本 | 1通 |



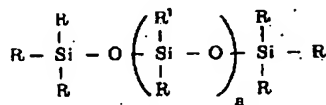
明 細 書

1. 発明の名称

熱伝導性シリコン組成物

2. 特許請求の範囲

1. (i)次式:



(式中のRはメチル基、R'は4~16個の炭素原子を有し脂肪族不飽和結合のない一価の炭化水素基を示し、aは平均値4~40である)を有するメチルアルキルポリシロキサンと、

(ii)酸化ベリリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび酸化珪素よりなる群から選択したシクナとよりなり、組成物中の上記シクナの量をASTM試験法2/7Dに従って測定したとき350の針入度を得るのに少なくとも十分な量とした熱伝導度の高い組成物。

2. (i)約250で25~1500センチストークス

の範囲の粘度を有し、アルキル基が8~10個の炭素原子の平均連鎖長さを有するトリメチルシリルオキシで連鎖終端したメチルアルキルポリシロキサン流体と、

(ii)酸化亜鉛のシクナとよりなり、酸化亜鉛が成分(i)および(ii)の重量の約65~95重量%の量存在し、組成物の針入度がASTM試験法2/7Dに従って測定して少なくとも350である熱伝導度の高い組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、シリコンを基材とする新規な電子装置用ヒートシンク組成物に関するものである。特に本発明は、十分な量のベリリウム、アルミニウム、珪素または亜鉛の酸化物で濃厚化したメチルアルキルポリシロキサン流体の組成物に関するものである。

電子ヒートシンク組成物の主な用途は、作動中に発生する過剰な熱を非伝導性ヒートシンク、例えば機器または装置のシャシまたはフレームに導びき除去する必要があるテレビセット、ダイオ

ードおよび他の電子装置（電力用トランジスタ）にある。ベリリウム、アルミニウムまたは亜鉛の酸化物のような酸化物シクナで膜厚化した熱伝導性組成物にジメチルシリコン流体を使用することはよく知られている。このような熱伝導体はすべて、酸化物を流体中にグリース状半固形組成物が形成される充填量まで混合および／または混練することによって製造する。類似のグリース製造技術の場合と同様に、適当なコンシステンシーを有する組成物を得ることが重要であり、このために、標準方法、例えばASTM (American Society for Testing Materials) 試験法 2/7D によって針入度を測定するのが好都合である。この方法による熱伝導体の針入度を、60Xワーキング後に200以上、好ましくは250の値とするのが望ましい。従来技術に従えば、代表的には、250の許容し得る針入度を有する組成物を得る必要がある場合、350センチストークス粘度のジメチルポリシロキサン流体はシクナおよび流体に基づいて最大限約77重量%の酸化物シクナを

特開 昭50-105573 図
保持する。一層粘稠な、例えば30000センチストークス粘度のジメチルポリシロキサン流体は、250の針入度を維持する場合、約67重量%の金属酸化物しか保持しない。この場合明らかに熱伝導度は減少する。このような狭い範囲の組成内では、もつとも優れた従来の組成物の熱伝導度は、熱線法によって測定した場合に最大値でほんの約0.350 BTU/時/ft²/F/ft に達するにすぎない。この測定試験においては、細い導線を電圧計および電流計と直列にして組成物中に浸漬する。電位を印加し、電流および電圧を測定し、計算器によって抵抗値を求め、これを既知の方法で上記単位に換算する。熱伝導度のこの最大限界値は所望の値より幾分低く、上記の低い最大値により今日の電子部品から除去し得る熱の量が限定され、これがため寸法および重量を減少させる上で問題が生じる。さらに、ジメチルポリシロキサンを基材とする組成物は塗布またははんだ付が極めて困難であり、特別な清浄化処理を行って表面を組立ておよびペイントでの裝飾および保護

に順応し易くする必要がある。

熱伝導性組成物を製造するのにメチルアルキルポリシロキサンを使用すると、メチルアルキルポリシロキサンがジメチルポリシロキサンと比較して異なつた普通でない様態で作用することを見出した。例えば、アルキル基の連鎖長さを増加すると、所望のコンシステンシー、例えば針入度を維持するとして、組成物中に充填し得る酸化物の量は、連鎖長さが8〜10個の炭素原子に達するまで増加する。この点を越えると、アルキル基中の炭素数が約16個の炭素原子まで増加するのに従つて、僅かに減少するのみである。連鎖中の炭素原子が16個以上になると、充填し得る酸化物の量は、ジメチルポリシロキサンに充填し得る酸化物の量より低くなる。炭素原子が4個未満、例えば2個の炭素原子の場合にも同様に酸化物充填量が減少し、従つて熱伝導度も減少する。

上述した知見に基づいて、ジメチルポリシロキサンの代りにメチルアルキルポリシロキサンを使用すると熱伝導度の2面の重要な増大が得ら

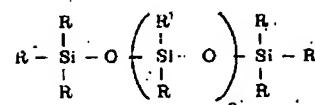
れる。

- (1) メチルアルキル流体自体の熱伝導度がジメチル流体の熱伝導度より大きいので、熱伝導度が増大する。
- (2) 酸化物充填量を著しく増加し得るので、得られる組成物の熱伝導度が大いに改善される。

本発明によつて得られる組成物の熱伝導度の値は従来到達し得た値より20〜30%高い。これがため組成物を一層少量、従つて一層経済的に使用することができる。さらにこの新規な組成物はすべて、この組成物を有する部品が通常の清浄化処理後に塗布およびはんだ付できる点でユニークであり、この特長は今日入手し得るシリコン基材電子ヒートシンク組成物には存在しない。

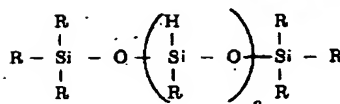
本発明は、

(1) 次式：



特開昭50-105573(3)

(式中の R はメチル基、R¹ は 4~16 個の炭素原子を有し脂肪族不飽和結合のない一価の炭化水素基を示し、a は平均値 4~40 である) を有するメチルアルキルポリシロキサンと、

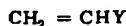


(ii) 酸化ベリリウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウムおよび酸化珪素よりなる群から選択したシククナとよりなり、組成物中の上記シククナの量を少くとも ASTM 試験法 2/7D に従って測定したとき 350 の針入度を得るのに十分な量とした熱伝導度の高い組成物を提供するものである。好適例においては、組成物は熱線試験で測定して少くとも 0.400 BTU/時/ft²/F/1 の熱伝導度を有する。

特に好適な組成物においては、R¹ を 6~12 個の炭素原子を有するアルキル基とする。成分 (i) の R¹ が 8~10 個の炭素原子を有するアルキル基である組成物が特に好ましい。

成分 (i) として使用するメチルアルキルポリシロキサンは、当業界の通常の知識を有する者により製造できる。例えば、次式：

(式中の R および a は前述したものと同一) を有するオルガノ水素ポリシロキサンを次式：



(式中の Y は 2~4 個の炭素原子を有し不飽和結合のない直鎖または分枝鎖状の一価炭化水素基を示す) を有するオレフィン系炭化水素と慣例の SiH-オレフィン付加触媒の存在下で反応させることによつて製造することができる。この製造方法および得られる生成物に関しては、本出願人の米国特許第 3418353 号明細書 (発明者 ブラウン・ジュニア) に詳細に記載されている。

具体例を示すと、1 分子中に平均 4~40 個のメチル水素シロキサン単位を含有する液体のトリメチルシリルで連鎖終端したメチル水素ポリシロキサンを、Y がアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、オクチル、デ

シル、ドデシル、テトラデシルなどである上式のアルファオレフィンと反応させる。適当なアルファオレフィンには、例えばブテン-1、ペンテン-1、3-メチルブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1、テトラデセン-1、ヘキサデセン-1 などがある。これらオレフィンの混合物を使用することもできる。普通の場合、1 分子のアルファオレフィンが各珪素結合水素原子に付加し、従つてこの 2 種の反応物質をほぼこの化学量論的割合で使用する。しばしば、反応に過剰の、例えば 10~20 倍過剰のオレフィンを使用して反応を促進する。

一般に反応を慣例の SiH-オレフィン付加触媒の存在下で行う。これらの触媒は一般に当業界でよく知られており、有効な材料としてはペイリーの米国特許第 2970150 号明細書に記載された白金元素触媒、またはスベイヤーらの米国特許第 2823218 号明細書に記載された塩化白金酸触媒がある。付加反応に有効な他の種類の触媒と

しては、ラモラーらの米国特許第 3220972 号明細書に記載された「白金アルコレート」がある。さらに他の種類の触媒として、アッシュビーの米国特許第 3159662 号明細書に記載された白金シクロプロパン錯体、およびアッシュビーの米国特許第 3159660 号明細書に記載された白金エチレン錯体がある。

アルファオレフィンとメチル水素ポリシロキサンとの反応を行うのに使用する触媒の量は広い範囲内で種々に変えることができ、唯一の必要条件は十分な量の触媒を存在させて上述した元素触媒または白金化合物触媒の触媒作用を発揮させる必要があることである。普通十分な量の触媒を使用してアルファオレフィン系不飽和基 1000 モル当り白金約 1 モルからアルファオレフィン 100 万モル当り触媒 1 モルまでとすることによつて反応を行う。触媒として白金元素または白金化合物物を使用すること以外に、本発明に係わる生成物を製造するのに用いる反応に、他の貴族金属、例えばパラジウム、ルテニウム、ロジウムなどに

よつて触媒作用を与えることもできる。

メチルアルキルポリシロキサンを製造する場合、代表的には、まず最初液体のメチル水素ポリシロキサンを反応容器に入れる。次にアルファオレフィンの一部を添加する。普通、全反応に使用するアルファオレフィン全量の約10%を添加する。次に所望の量のSiH-オレフィン付加触媒を添加し、反応混合物の温度が徐々に上昇し、温度上昇の速度が加熱素子により供給されるものより大きくなる。この後、アルファオレフィンの添加速度を制御することによつて反応温度を維持する。4〜16個の炭素原子を有する線形脂肪族化合物であるアルファオレフィンは気体または液体材料であるので、このアルファオレフィンを気体の場合にはバブリングによつて、液体の場合には滴下によつて反応混合物中に添加する。このようにして反応を終了させるが、反応の終了は、例えば反応混合物の温度降下によつて示される。一般に反応温度は約50〜120°Cである。過剰のアルファオレフィンを使用する場合には、これ

体または微小球体とすることができる。後者の例は酸化ベリリウムである。これらのシクナすべての粒子寸法を10ミクロン以下約0.1ミクロン以上とするのが好ましい。これらの材料は多数の商業市場で入手可能であり、なかでも顔料として、また自動車および船舶用の鉱油グリース用のシクナとして市販されている。

本発明の熱伝導性組成物に使用する酸化物シクナの量は、酸化物自体に従つて、また使用するメチルアルキル流体の性質に従つて種々に変えることができる。シクナの最小量を少くとも約350の針入度を得るのに有効な量とする。言い換えると最小量は所望のコンシステンシーを得るのに必要な量である。この量はシクナおよび流体の重量に基づいて少くとも65重量%から上向きに変化する。有効上限は、それ以上では酸化物を流体中に混合および/または混練することによつて材料を適正に分散させることができなくなる量である。一般に上限値は酸化物シクナおよびメチルアルキルポリシロキサン流体の合

特開 昭50-105573 (4)
を蒸留によつて反応混合物から除去する。慣例の方法で生成物を単離する。この反応過程に関しては上記ブラウン・ジュニアの米国特許明細書に詳細な説明が記載されている。

成分(II)は普通の金属酸化物グリースシクナ、例えばベリリウム、アルミニウム、亜鉛、珪素、マグネシウム、チタンなどの酸化物とすることができる。これらの材料は多数の商業市場で入手可能である。酸化ベリリウムは極めて有効であるが、有毒となる傾向があり、従つてこの材料と配合する場合には注意する必要がある。酸化アルミニウムは優秀であり有効でもあるが、硬くなる傾向があり、従つて組成物を混合するのに使用する装置が幾分摩損する。酸化珪素は廉価であるが、熱伝導効率が上述した他の材料と較べてやや低い。経済性、効率、処理装置の摩損がないことおよび毒性がまつたくないことの利点を兼ね備える材料は酸化亜鉛であり、従つて酸化亜鉛が好適である。シクナとして使用する酸化物は微粉砕し、粉末状とする。これらの酸化物を固

計重量に基づいて約75重量%に達する。好適例においては、添加するシクナの量は又最終組成物に望まれる熱伝導度に依存する。一般に、熱伝導度を少くとも約0.400 BTU/時/ft²/F/ftより大きくしなければならず、酸化物シクナおよびメチルアルキルシロキサン流体の合計重量に基づいて約75重量%以上の酸化物シクナを用いることによつて上記熱伝導度を得ることができる。

本発明の組成物を製造することは比較的容易である。ローラ混合機、例えば3本ロールベイントミルを使用することによつて混合をもつとも効果的に行うことができる。しかし、粘稠なグリースおよび生プラスチックを混合するのによく使用される型の簡単な練り粉混合機を使用することもできる。メチルアルキル流体をロールにかけるか、またはミキサーに入れ、次いで酸化物シクナ化合物を混合しながら緩徐に添加し、所望量のシクナを充填する。この組成物をパッケージ包装し貯蔵することができ、これを普通の鉛

特開 昭50-105573 (5)

理工程に従つて、例えば半導体装置、安定器用のヒートシンク（放熱板）として、また構造部材間の熱的目地などとして使用する。この組成物は優れた誘電特性を有し、上述したように、ペイント塗布およびろう付可能なことが重要な因子となる分野に使用することができる。

本発明に従つて製造した組成物を以下の実施例に示す。これらの実施例は例示のためのものであつて、いかなる意味でも本発明を限定するものと解釈されるべきでない。

実施例 1～5

下記のメチルアルキルポリシロキサン流体および酸化亜鉛を下記の量で3本ロールペイントミルにて混合することによつて、本発明の組成物を5種製造する。コンシステンシーが60Xワーキング後のASTM試験法2/7Dによる針入度250に達したところで、酸化亜鉛の添加を止める。比較の目的で、ジメチルポリシロキサンおよびアルキル基が2個の炭素原子しかもたないメチルアルキルポリシロキサンを酸化亜鉛で針入度250に調

アルキル基内の炭素数が増加すると、所望の針入度250からはずれないで、組成物中に含有させ得る酸化物の量は僅かに減少する。本発明の要旨の範囲内の組成物、すなわち実施例1～5の組成物は、酸化物充填量が増大しているため、それぞれ1個および2個の炭素原子を有するアルキル基を有するポリシロキサンの組成物、すなわち組成物AおよびBと比較して熱伝導度が改善されている。

実施例 6

88重量部の酸化亜鉛を12重量部のメチルオクチルポリシロキサン（粘度が250で500センチストークス）に3本ロールペイントミルで混合および混練することによつて、本発明の組成物を製造する。この組成物の針入度は約250である。比較の目的で、77重量部の酸化亜鉛および23重量部のジメチルポリシロキサン（粘度が250で350センチストークス）を含有する組成物を製造する。この組成物の針入度も約250である。

製する。

これらの組成物の組成を第I表にまとめて示す。

第 I 表

メチルアルキルポリシロキサンおよび

酸化亜鉛の組成物

組成（重量部）	1	2	3	4	5	A	B
メチルブチルポリシロキサン	18						
メチルヘキシルポリシロキサン		15					
メチルオクチルポリシロキサン			12				
メチルデシルポリシロキサン				14			
メチルテトラデシルポリシロキサン					17		
ジメチルポリシロキサン						23	
メチルエチルポリシロキサン							20
酸化亜鉛	82	85	88	86	83	77	80

上記組成から明らかなように、アルキル基の連鎖長さを4より上に増加すると、連鎖長さが8～10個の炭素原子に達するまでは、組成物中に充填し得る酸化物の量が増加する。この点以後、

各組成物の熱伝導度を熱線試験によつて測定する。メチルオクチルポリシロキサンでつくつた本発明の組成物は大きく改善された熱伝導度を有し、その値は0.760 BTU/時/ft²/F/ftである。これとは対照的に、ジメチルポリシロキサンでつくつた組成物はわずか0.352 BTU/時/ft²/F/ftの熱伝導度を有する。

実施例 7～10

流体としてメチルオクチルポリシロキサンの用い、酸化物の量を種々に変えて4種の組成物を製造する。これら組成物の熱伝導度を熱線試験によつて測定する。結果を第II表に示す。

第 1 表

酸化亜鉛で濃厚化したメチルオクチルポリシロキサン

よりなる組成物の熱伝導度

組成 (重量部)	7	8	9	10
メチルオクチルポリシロキサン	23	20	15	12
酸化亜鉛	77	80	85	88
特性				
針入度 (60Xワーキング)	350	300	280	250
熱伝導度、 $\text{BTU}/\text{時}/\text{ft}^2/\text{F}/\text{ft}$	0.403	0.517	0.640	0.760

上記実施例から明らかなように、酸化亜鉛をシックナとする場合、好ましくは $\text{C}_4 - \text{C}_{14}$ 範囲の、特に好ましくは $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ 範囲のメチルアルキルシリコーンを使用するとともに、優れた熱伝導度を有する組成物が得られる。上述した実施例の組成物を本発明の要旨を逸脱せぬ範囲内で種々に変更し得ること当然である。例えば、酸化亜鉛の代りに、酸化ベリリウム、例えば微小球体、酸化アルミニウム、例えば $1 \sim 10$ ミクロンの粒子、および酸化珪素（微細シリカ、 $1 \sim 10$ ミク

特開 昭50-105573 (6)

ロン)、ならびにこれらのうち任意のものの混合物を使用することができる。

本発明及びその自明な均等物の全ては特許請求の範囲に定義されるところである。

本発明の実施の態様は次の通りである。

(1) 熱伝導度が熱線試験で測定して少くとも $0.400 \text{ BTU}/\text{時}/\text{ft}^2/\text{F}/\text{ft}$ である特許請求の範囲 / および 2 記載の組成物。

(2) 成分(i)の R^1 が $6 \sim 12$ 個の炭素原子を有するアルキル基である特許請求の範囲 / 記載の組成物。

(3) 成分(i)の R^1 が $8 \sim 10$ 個の炭素原子を有するアルキル基である前項記載の組成物。

(4) 成分(ii)が酸化亜鉛である特許請求の範囲 / 記載の組成物。

(5) 熱線試験で測定したときの熱伝導度が約 $0.400 \text{ BTU}/\text{時}/\text{ft}^2/\text{F}/\text{ft}$ より大きい特許請求の範囲 2 記載の組成物。

(6) 成分(i)が平均約 24 個の反復単位を有するトリメチルシリルオキシで連鎖終端したメチル

オクチルポリシロキサン流体であり、酸化亜鉛が成分(i)および(ii)の重量 $80 \sim 85\%$ に相当する量存在し、組成物の針入度が ASTM 試験法 2/7 D に従って測定して約 $240 \sim 280$ であり、熱伝導度が熱線試験で測定して約 $0.500 \sim 0.600 \text{ BTU}/\text{時}/\text{ft}^2/\text{F}/\text{ft}$ である特許請求の範囲 2 記載の組成物。

特許出願人ゼネラル・エレクトリック社
代理人 (7630) 生 田 隆 三